

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-332385

(P2000-332385A)

(43)公開日 平成12年11月30日(2000.11.30)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号       | F I           | テーマコード*(参考)     |
|--------------------------|------------|---------------|-----------------|
| H 0 5 K 3/20             |            | H 0 5 K 3/20  | A 5 E 0 0 1     |
| C 2 5 D 13/12            |            | C 2 5 D 13/12 | Z 5 E 0 8 2     |
| H 0 1 G 4/12             | 3 6 4      | H 0 1 G 4/12  | 3 6 4 5 E 3 4 3 |
|                          | 4/30 3 1 1 |               | 4/30 3 1 1 D    |

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-141434

(22)出願日 平成11年5月21日(1999.5.21)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 宮下 正孝

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外1名)

最終頁に続く

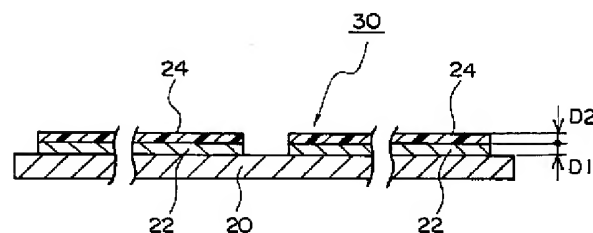
(54)【発明の名称】 金属膜転写用部材、その製造方法および積層セラミック電子部品の製造方法

(57)【要約】

【課題】 極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、きわめて容易且つ確実に転写することができる金属膜転写用部材およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基体20と、基体20の表面に所定パターンで形成された金属膜22と、金属膜22の表面に電着塗装法により形成された熱可塑性有機高分子を含む接着層24とを有する金属膜転写用部材。基体20は、たとえば導電性であり、この場合には、基体20の表面に形成された金属膜22のパターンとしては、たとえば基体20の表面で相互に分離された孤立パターンの集合である。この場合において、金属膜22は、電解メッキ法により形成された金属膜であることが好ましい。基体20は絶縁性であっても良く、その場合には、基体20の表面に形成された金属膜22のパターンが、基体20の表面で連なっているパターンである。

図 5



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体と、

前記基体の表面に所定パターンで形成された金属膜と、  
前記金属膜の表面に電着塗装法により形成された熱可塑性有機高分子を含む接着層とを有する金属膜転写用部材。

【請求項2】 前記接着層に含まれる熱可塑性有機高分子が、アクリル系樹脂またはアクリル共重合系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の金属膜転写用部材。

【請求項3】 前記基体が導電性であり、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンが、前記基体の表面で相互に分離された孤立パターンの集合である請求項1または2に記載の金属膜転写用部材。

【請求項4】 前記金属膜が、電解メッキ法により形成された金属膜であることを特徴とする請求項3に記載の金属膜転写用部材。

【請求項5】 前記基体が絶縁性であり、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンが、前記基体の表面で連なっているパターンである請求項1または2に記載の金属膜転写用部材。

【請求項6】 前記基体の表面に形成された金属膜のパターンが、電着塗装時の電圧印加用電極として用いられるパッド部を有する請求項5に記載の金属膜転写用部材。

【請求項7】 前記接着層の厚みが0.1～10 $\mu$ mである請求項1～6のいずれかに記載の金属膜転写用部材。

【請求項8】 前記金属膜の厚みが0.1～30 $\mu$ mである請求項7に記載の金属膜転写用部材。

【請求項9】 基体の表面に所定パターンで金属膜を形成する工程と、前記金属膜の表面に電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する金属膜転写用部材の製造方法。

【請求項10】 前記基体として、導電性基体を用い、当該基体の表面には、電解メッキ法によりパターン化された金属膜を形成し、その金属膜上のみに電着塗装法によって前記接着層を形成する請求項9に記載の金属膜転写用部材の製造方法。

【請求項11】 基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層が形成されている金属膜転写用部材を、焼成後に誘電体となるグリーンシートの表面に押し付ける工程と、  
前記グリーンシートの表面から前記基体を引き離し、グリーンシートの表面に、前記接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する工程と、  
前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する工程と、  
積層されたグリーンシートを焼成する工程とを有する積

層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項12】 前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断する工程を有する請求項11に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属膜転写用部材、その製造方法および積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化や省資源の観点から、積層セラミック電子部品の小型化、特に積層セラミックコンデンサにおいては、積層・多層化による大容量化が急速に進展しており、内部電極についても、より薄く均一で欠陥の少ないものが必要とされている。

【0003】積層セラミック電子部品の内部電極の形成方法は、金属粉末と有機結合剤からなる金属ペーストをスクリーン印刷によりセラミックグリーンシートに印刷する方法が一般的である。

20 【0004】しかしながら、従来のスクリーン印刷法では、原料金属粒子の粒子サイズまたはスクリーンの厚さなどにより薄層化に限界があり、また電極が粒子の焼結によって形成されることから、薄層化するほど電極が不連続となりやすいという問題がある。そこで、各種薄膜形成法により形成された金属膜を用いて内部電極を構成する積層セラミック電子部品の製造方法が提案されている。

30 【0005】たとえば、特公平7-54780号公報、特開平4-314876号公報、特開平8-115847号公報、特開平5-74651号公報などで提案されている製造方法は、シリコンコートなどの剥離処理を施した合成樹脂または金属よりなるキャリアフィルム上に、真空成膜法単独、または真空成膜法と湿式メッキ法との組み合わせにより作製した金属膜を熱圧着によりセラミックグリーンシートへ転写するというものである。

【0006】また、特開平6-231999号公報、特開平10-125556号公報、特開平10-208980号公報で提案されている製造方法は、合成樹脂よりなるキャリアフィルム上に、無電解メッキ法により作製した金属膜を、熱圧着または熱転写法によりセラミックグリーンシートへ転写するというものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、接着性がほとんどない純金属膜を、一般に有機結合剤の含有量が少ないセラミックグリーンシート上に、欠陥なく転写することは困難であり、前述の公知技術においては概ね、50℃以上の加熱および20kg/cm<sup>2</sup>以上の加圧が必要とされている。

50 【0008】この場合、所定の温度に加熱し、また所定の圧力に加圧するためには、一定の時間を必要とするの

で生産性が低く、また、加熱手段を備えた高圧を発生するプレス機を必要とし、設備コストが高くなるという問題点があった。

【0009】生産性を向上し、設備コストも低減する手段としては、別の基体上に形成されたパターン化された金属膜上に接着層を形成し、常温かつ低圧でセラミックグリーンシート上に接着層を介して金属膜を転写することが考えられる。

【0010】この方法においては、金属膜転写済みセラミックグリーンシートを積層する際に、金属膜の存在しない部位と金属膜の存在する部位との間の段差を小さく保ち、焼結時の欠陥発生を防止するために、前記接着層を金属膜と同等程度に薄く、且つ均一に形成することが必要である。

【0011】また、金属膜の転写対象物であるセラミックグリーンシートは、キャリアフィルム上に、剥離可能な状態で形成されていることから、これを破壊しないようにするためには、前記接着層は、パターン化された金属膜の表面のみに形成されていることが必要である。

【0012】何故ならば、パターン化された金属膜以外の部分、すなわち転写用基体表面にも接着層が形成されていれば、セラミックグリーンシートと転写用基体とが接着してしまい、転写用基体をグリーンシートから剥がす際に、グリーンシートを破壊してしまうおそれがあるからである。

【0013】しかしながら、このような必要条件を満足する接着層を、通常の塗布法あるいは印刷法によって形成することは困難である。

【0014】本発明の第1目的は、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、きわめて容易且つ確実に転写することができる金属膜転写用部材およびその製造方法を提供することである。

【0015】本発明の第2の目的は、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を実現することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者は、金属膜の表面に均一な塗膜を形成するために、一般に用いられている電着塗装法が応用できるのではないかと考え、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させるに至った。

【0017】すなわち、本発明に係る金属膜転写用部材は、基体と、前記基体の表面に所定パターンで形成された金属膜と、前記金属膜の表面に電着塗装法により形成された熱可塑性有機高分子を含む接着層とを有する。

【0018】前記接着層に含まれる熱可塑性有機高分子が、アクリル系樹脂またはアクリル共重合系樹脂であることが好ましい。

【0019】前記基体は、たとえば導電性であり、この

場合には、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンとしては、特に限定されず、たとえば前記基体の表面で相互に分離された孤立パターンの集合である。この場合において、前記金属膜は、電解メッキ法により形成された金属膜であることが好ましい。

【0020】前記基体は絶縁性であっても良く、その場合には、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンが、前記基体の表面で連なっているパターンである。また、この場合において、前記基体の表面に形成された金属膜のパターンは、電着塗装時の電圧印加用電極として用いられるパッド部を有するパターンであることが好ましい。

【0021】基体として絶縁性基体を用いる場合には、基体の表面に形成するパターン化した金属膜は、接着層の電着塗装による形成を可能とするため、全ての金属膜のパターンが相互に連なっており、全ての金属膜のパターンに対して通電が可能な形状とする必要がある。これに対し、基体が導電性である場合には、金属膜のパターン形状に特に制限はない。

【0022】本発明において、基体の具体的形状は特に限定されないが、シート状であることが好ましい。また、基体の表面は平滑であることが好ましい。

【0023】前記接着層の厚みは、特に限定されないが、好ましくは0.1~10 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1.0 $\mu$ mである。また、金属膜の厚みも、特に限定されないが、好ましくは0.1~30 $\mu$ m、さらに好ましくは0.1~1.5 $\mu$ mである。

【0024】本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法は、基体の表面に所定パターンで金属膜を形成する工程と、前記金属膜の表面に電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層を形成する工程とを有する。

【0025】本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法において、前記基体として、導電性基体を用い、当該基体の表面には、電解メッキ法によりパターン化された金属膜を形成し、その金属膜上にのみ電着塗装法によって前記接着層を形成することが好ましい。

【0026】本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法は、基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に電着塗装法により熱可塑性有機高分子を含む接着層が形成されている金属膜転写用部材を、焼成後に誘電体となるグリーンシートの表面に押し付ける工程と、前記グリーンシートの表面から前記基体を引き離し、グリーンシートの表面に、前記接着層を介して所定パターンの金属膜を転写する工程と、前記所定パターンの金属膜が転写されたグリーンシートを、他のグリーンシートと共に積層する工程と、積層されたグリーンシートを焼成する工程とを有する。前記焼成工程前に、積層されたグリーンシートを切断することが好ましい。

【0027】

【作用】有機高分子の水系エマルジョンまたは水溶液からの電着による有機高分子膜の形成法は、電着塗装といわれる自動車ボディーなどの塗装方法として、また、薄くて均一なフォトリソ被膜の形成などに用いられている。

【0028】この塗装方法は、帯電した有機高分子粒子またはイオン化した有機高分子が、印加された電圧によって陰極または陽極に泳動し、そこで放電して不溶性の有機高分子被膜を形成することによって実現される。この塗装方法は、導電性のある金属膜が形成される電解メッキとは異なり、絶縁性の被膜が形成されることから、印加した電圧によって決定される一定の厚さ以上には被膜が成長せず、厚さの均一な塗膜が得られるという特徴がある。

【0029】一般の電着塗装の場合は、有機高分子として熱硬化性のものを選択し、有機／無機の顔料などを添加して電着し、熱処理を行なって所望の色／硬度／耐候性を持つ被膜とするが、本発明においては、有機高分子として熱可塑性のものを選択することにより、接着性被膜とすることができる。

【0030】前述の電着塗装の原理から、印加電圧によって塗膜厚さの制御が容易であり、また導電性の金属膜の表面のみに被膜を形成することができ、本発明の目的であるパターン化された金属膜の表面への薄くて均一な接着層の形成に好適な手段と言える。本発明において形成される接着層は、主として熱可塑性有機高分子からなるため、多量のセラミック粉末を含むセラミックグリーンシートに比較して強い接着力を示し、常温かつ低い圧力でもパターン化された金属膜を容易に転写することが可能となる。

【0031】すなわち、本発明に係る金属膜転写用部材を用いることにより、グリーンシートなどの壊れやすい被転写部材の表面に、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターンを、常温および低圧で転写することができる。

【0032】また、本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法では、このような金属膜転写用部材を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【0033】本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法では、上述した構成の金属膜転写用部材を用いるので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品の、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【0034】積層セラミック電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品が例示される。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本発明の一実施形態に係

る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図、図2は積層セラミックコンデンサの平面図、図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図、図4は金属膜転写用部材の斜視図、図5は図4に示すV-V線に沿う断面図、図6は本発明の他の実施形態に係る金属膜転写用部材の斜視図である。

【0036】（第1実施形態）本実施形態では、積層セラミック電子部品として、図1および図2に示す積層セラミックコンデンサ2を例示し、その構造および製造方法について説明する。

【0037】積層セラミックコンデンサの構造

図1および図2に示すように、積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、第1内部電極層12と、第2内部電極層14とを有し、誘電体層10の間に、第1内部電極層12と第2内部電極層14とが交互に積層してある多層構造を持つ。各第1内部電極層12の一端は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、各第2内部電極層14の一端は、コンデンサ素体4の第2端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電気的に接続してある。

【0038】本実施形態では、内部電極層12および14は、後述する金属膜22（図4参照）を誘電体グリーンシートに転写して形成され、金属膜22と同じ材質で構成されるが、その厚みは、焼成による水平方向の収縮分だけ金属膜22よりも厚くなる。

【0039】誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ のものが一般的である。

【0040】端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10～50 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0041】このような積層型セラミックコンデンサ2の形状やサイズは目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、0.6～3.2mm×0.3～1.6mm×0.1～1.2mm程度である。

【0042】積層セラミックコンデンサの製造に用いる金属膜転写用部材

次に、積層セラミックコンデンサの製造に用いる金属膜転写用部材について説明する。図4に示すように、本実施形態に係る金属膜転写用部材30は、シート状基体20の表面に、剥離可能なように金属膜22が所定パターンで形成してある。図5に示すように、金属膜22の表

面には、電着塗装法により形成された接着層24が積層してある。

【0043】本発明において用いられる基体は、金属板、金属箔などの導電性基体、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの絶縁性基体、あるいは実質的に剥離しないように導電性薄膜を絶縁性基体の表面に形成またはラミネートした複合基体のいずれでも良いが、図4に示す実施形態では、導電性基体を用いている。

【0044】なお、基体20の表面粗さは、形成する金属膜の厚さと比較して十分に小さいことが望ましい。

【0045】パターン化した金属膜22を形成する手段としては、あらかじめ所望のパターン形状の開口部を有するマスクを介して、蒸着、スパッタリングなどの真空成膜法により、基体20の表面に金属膜22を形成し、必要に応じて、さらに電解メッキ、無電解メッキなどの湿式製膜法により所望の膜厚まで金属膜22を成長させる方法が例示される。また、あらかじめ所望のパターン形状の開口部を有するメッキレジスト層を基体20の表面に形成した後に、電解メッキ、無電解メッキなどの湿式成膜法により形成する方法なども用いることができる。

【0046】形成する金属膜22の厚さD1(図5参照)は、用途に応じて適宜設定することができるが、たとえば薄層化が要求される積層セラミックコンデンサの内部電極用としては、0.1~1.5 $\mu\text{m}$ 程度とすれば良い。

【0047】金属膜22の組成に関しては、制限はないが、積層セラミック電子部品の内部電極用としては、Ag、Cu、Pd、Niなどの金属もしくはこれらの合金とすれば良く、特に電解メッキ、無電解メッキにより金属膜を形成する際には、P、B、S、Cなどの元素を含んでいても良い。

【0048】また、金属膜22は単一の層から構成されていても良く、あるいは2以上の組成の異なる金属膜から構成されていても良い。

【0049】金属膜22を形成する際の無電解メッキ浴としては、たとえばニッケル合金膜の場合には、ホスフィン酸ナトリウムを還元剤としたニッケル-リンタイプの浴、水素化ほう素ナトリウム、ジメチルアミンボランなどを還元剤としたニッケル-ほう素タイプの浴などを用いれば良いが、積層セラミック電子部品の電極として用いる場合には、焼結時のセラミックとの反応を考慮して、P、Bなどの共析量が少ない浴を選択するのが望ましい。

【0050】金属膜22を形成する際の電解メッキ浴としては、たとえばニッケル金属膜を成膜する場合は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸を主成分とするいわゆるワット浴、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル、ほう酸を主成分とするスルファミン酸浴が使用され

る。また、銅金属膜を成膜する場合には、ピロリン酸銅、ピロリン酸カリウムを主成分とするいわゆるピロ銅浴などの広く使われているメッキ浴が使用できる。また、上記主成分以外に、メッキ浴には、応力調整剤、界面活性剤、またはレベリング剤などの添加剤を含んでいても良い。

【0051】電着法による熱可塑性有機高分子から成る接着層24の形成は、上記パターン化された金属膜22を形成した後、有機高分子エマルジョンまたは溶液中に基体20を浸漬し、金属膜22を陰極または陽極として電解処理することにより行われる。

【0052】本実施形態では、基体20として導電性基体を用いるので、パターン化された金属膜22を形成するために使用した、所望のパターンの開口部を持つマスクあるいはレジスト層を残したまま、上記電解処理を行なうことにより、パターン化された金属膜22上のみに接着層24を形成することができる。

【0053】有機高分子エマルジョンまたは溶液としては、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、アクリル共重合系などが利用可能であるが、セラミック積層体を焼成する際の熱分解性も考慮すると、アクリル系またはアクリル共重合系の中から、陽極電解または陰極電解によって析出可能なものを選択するのが望ましい。

【0054】また、金属膜厚と同等以下の厚さの厚みD2を持つ接着層24を形成するためには、エマルジョンの粒径または分子量が十分小さいものを選択することが望ましい。

【0055】接着層24の厚さD2は、パターン化された金属膜22の厚さD1と同等以下とするのが望ましいが、これは電着電圧を所定の値に設定することにより制御することができる。電着塗装では、印加電圧に応じた厚みの絶縁膜が金属の表面に形成された段階で、絶縁膜の成長が停止するからである。

【0056】なお、前記有機高分子エマルジョンまたは溶液には、通常の電着塗装法と同様に、必要に応じて有機/無機の顔料などを添加することもでき、接着層24の着色が可能であると共に、積層セラミック電子部品におけるセラミック層と金属膜との密着性改善、金属膜の酸化防止などの効果を持たせることも可能である。

【0057】基体20として導電性基体を用いる場合で、パターン化のために形成したレジスト層が厚い場合は、金属膜の転写を容易にするため、形成された有機高分子を含む接着層24を溶解しないように選択した有機溶剤、酸、アルカリなどの剥離液でレジスト層を剥離した後、図4に示す金属膜転写用部材30として供するのが望ましい。しかしながら、レジスト層が比較的薄い場合には、レジスト層を残したままの金属膜転写用部材30を用いて、金属膜の転写を行なうことも可能である。

【0058】積層セラミックコンデンサの製造方法本実施形態の積層型セラミックコンデンサ2は、たとえ

ば上述した金属膜転写用部材30などを用いて、以下のようにして製造することができる。まず、誘電体層用ペーストを準備する。

【0059】誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水溶性溶剤系ペーストで構成される。誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。

【0060】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダとしては、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などの通常の各種バインダが用いられる。また、有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。

【0061】また、水溶性溶剤系ペーストに用いられる水溶性溶剤としては、水に水溶性バインダ、分散剤などを溶解させた溶剤が用いられる。水溶系バインダとしては特に限定されず、ポリビニルアルコール、メチルセル

【0062】上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は特に限定されず、通常の含有量、たとえばバインダは1〜5重量%程度、溶剤は10〜50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

【0063】次に、この誘電体層用ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、図3に示すグリーンシート10aを形成する。次に、グリーンシート10aの表面に、図1に示す内部電極12となる金属膜のパターン12aを、転写法により形成する。また、別のグリーンシート10aの表面には、図1に示す内部電極14となる金属膜のパターン14aを、転写法により形成する。

【0064】金属膜のパターン12aおよび14aは、同様な転写法によりグリーンシート10aの表面に形成することができる。以下の説明では、グリーンシート10aの表面に電極のパターン12aを転写法により形成する方法について説明する。

【0065】ドクターブレード法などで形成した直後のグリーンシート10aは、通常、基材シート上に剥離可能に積層してある。そのグリーンシート10aの表面に、図4および図5に示す金属膜転写用部材30を、接着層24がグリーンシート10aの表面に接触するように積層させ、両者を、常温にて、好ましくは0.5〜20kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.5〜10kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて加圧する。

【0066】その結果、転写用部材30の表面に形成し

てある接着層24の作用により、所定パターン12aの金属膜22は、グリーンシート10a側に良好に接着し、基体20をグリーンシート10a側から剥がすことで金属膜が転写され、図3に示す金属膜のパターン12aが得られる。その他の金属膜のパターン14aも、同様にして転写法により形成することができる。

【0067】本実施形態に係る金属膜転写用部材30を用いることにより、グリーンシート10aなどの壊れやすい被転写部材の表面に、極めて薄くかつ均一な金属膜のパターン12aまたは14aを、常温および低圧で転写することができる。

【0068】その後、これらパターン12aおよび14aが形成されたグリーンシート10aを、必要に応じて何らパターンが形成されていないグリーンシート10aと共に複数枚積層し、切断線16に沿って切断することで焼成前グリーンチップを得る。

【0069】次に、このグリーンチップに対して脱バインダ処理および焼成処理を行う。脱バインダ処理は焼成前に行われ、通常条件で行えばよいが、特に内部電極層の導電材としてニッケルやニッケル合金などの単金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5〜300℃/時間、より好ましくは10〜100℃/時間、保持温度を180〜400℃、より好ましくは200〜300℃、温度保持時間を0.5〜24時間、より好ましくは5〜20時間とする。

【0070】グリーンチップの焼成雰囲気は、金属膜の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてニッケルやニッケル合金などの単金属を用いる場合には、焼成雰囲気の酸素分圧を $1 \times 10^{-8}$ 〜 $1 \times 10^{-12}$ 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると内部電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまい、酸素分圧が高すぎると内部電極が酸化される傾向にある。また、焼成時の保持温度は1100〜1400℃、より好ましくは1200〜1380℃である。この保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0071】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を50〜500℃/時間、より好ましくは200〜300℃/時間、温度保持時間を0.5〜8時間、より好ましくは1〜3時間、冷却速度を50〜500℃/時間、より好ましくは200〜300℃/時間とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0072】還元性雰囲気中で焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニールを施すことが望ましい。上述した脱バインダ処理、焼成およびアニール工程において、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえば



ウェッターなどを用いることができる。この場合の水温は5〜75℃とすることが望ましい。

【0073】以上のようにして、図1および図2に示すコンデンサ素体4が得られる。この得られたコンデンサ素体4の両端部に、端子電極6および8を形成すれば、積層セラミックコンデンサ2が得られる。

【0074】本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、上述した構成の金属膜転写用部材30を用いるので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミックコンデンサ2を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

【0075】(第2実施形態)図6は、絶縁性のシート状基体20aを用いて金属膜転写用部材30aを作製した例を示す。絶縁性シート20aの表面には、孤立パターンではなく、全てのパターンがパッド部26に対して接続されるように連なっているパターンを持つ金属膜22aが形成してある。この金属膜22aの表面にも、図5に示す接着層24と同様な接着層が電着塗装により形成してある。パッド部26は、接着層24を金属膜22aの表面のみに形成するための電着塗装時の電圧印加用電極として用いられる。

【0076】本実施形態では、基体20aとして絶縁性基体を用いることから、所定パターンの金属膜の成膜方法として、次に示す方法を採用することもできる。すなわち、真空成膜法および／または湿式成膜法で基体の全面に金属膜を形成し、その後、所望のパターン形状のエッチングレジスト層を形成し、エッチング処理により不要部を除去する方法も用いることができる。

【0077】また、本実施形態では、絶縁性の基体20aを用いるため、パターン化された金属膜を形成するために使用したマスクあるいはレジスト層を除去した後、前記第1実施形態で述べた電着処理を行って、パターン化された金属膜上のみに接着層を形成することもできる。

【0078】本実施形態に係る金属膜転写用部材30aのその他の構成は、前記第1実施形態に係る金属膜転写用部材30と同一であり、同様な作用を奏する。

【0079】なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0080】たとえば本発明では、長尺の基体を用いて金属膜転写用部材を作製し、同じく長尺で作製したセラミックグリーンシートと重ね合わせ、搬送過程において加圧ロールでニップするような連続加工法の適用も可能である。この場合には、積層セラミック電子部品の生産性をさらに向上できる。

【0081】また、本発明の金属膜転写用部材の主たる用途は、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品の金属内部電極の形成であるが、薄膜形成法で形成されたパターン化された金属膜を転写する工程を

含む用途にも適用することができる。たとえば、積層セラミック電子部品の外部電極の形成や、非接触ICカード用のアンテナパターンの形成などにも、本発明の金属膜転写用部材を用いることができる。

【0082】

【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0083】実施例1

シリコン塗布により、易剥離化処理されたポリエチレンテレフタレート製ベースフィルムをパラジウムコロイドにより処理した後、60℃に加温したニッケルほう素タイプの無電解メッキ浴(上村工業製 BEL ニッケル)に10分間浸漬し、全面にニッケルほう素合金膜を形成した。

【0084】蛍光X線膜厚計によって、ニッケルほう素合金膜の厚さを求めたところ、平均で0.9μmであった。

【0085】得られたニッケルほう素合金膜上に、所望のパターン形状でエッチングレジストを印刷・硬化した後、過ほう酸ナトリウムを添加した硫酸溶液により、不用部分のニッケルほう素合金膜を溶解除去し、その後レジストを水酸化ナトリウム溶液によって溶解除去してパターン化された金属膜を作製した。なお、形成したパターンは、後続する電着処理時の通電のために、個々のパターンがすべて連なった形状とし、電源接続用のパッド部を設けた。

【0086】前記ベースフィルム上に形成されたパターン化された金属膜を陽極として、不揮発分濃度を3.0重量%、pHを7.0に調製したアクリル酸共重合樹脂水溶液(中央理化学工業製、ESZ-5390、ガラス転移点=-20℃、アニオンタイプ)中に浸漬し、15Vの電圧で60秒間の電着処理を行なってアクリル酸共重合樹脂からなる接着層を形成した。

【0087】接着層の外観は、均一な白色で、重量増加量から電着された接着層の厚さを求めたところ0.8μmであった。

【0088】得られたニッケルほう素合金膜と接着層の形成されたベースフィルムを、ポリエチレンテレフタレート製ベースフィルム上に形成したアクリル系有機結合剤とチタン酸バリウムと可塑剤などの添加剤とからなるグリーンシートと重ね合わせ、25℃において5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧した後、直ちにニッケルほう素合金膜側のベースフィルムを取り除いた。

【0089】ニッケルほう素合金膜は欠落なく転写しており、またグリーンシートの破壊も認められなかった。

【0090】比較例1

シリコン塗布により、易剥離化処理されたポリエチレンテレフタレート製ベースフィルムをパラジウムコロイ

ドにより処理した後、60℃に加熱したニッケルほう素タイプの無電解メッキ浴（上村工業製 BEL ニッケル）に10分間浸漬し、全面にニッケルほう素合金膜を形成した。

【0091】得られたニッケルほう素合金膜上に、所望のパターン形状でエッチングレジストを印刷・硬化した後、過ほう酸ナトリウムを添加した硫酸溶液により、不用部分のニッケルほう素合金膜を溶解除去し、その後、レジストを水酸化ナトリウム溶液によって溶解除去してパターン化された金属膜を作製した。

【0092】前記パターン化されたニッケルほう素合金膜形成済みベースフィルムを、アクリル酸共重合体溶液による電着処理を行なわず、そのままセラミックグリーンシートと重ね合わせて加熱・加圧し、30秒間圧力を保持した後、ニッケルほう素合金膜電極側のベースフィルムを取り除いた。

【0093】温度25℃においては、加圧圧力を200 kg/cm<sup>2</sup> としても全く転写ができなかった。80℃まで加熱し、加圧圧力を200 kg/cm<sup>2</sup> まで上げて、ごく一部の転写しか認められなかった。

【0094】実施例2

片面を全面的に絶縁し、他面を所望のパターン形状の開口部を残してトルエン可溶性のメッキレジストを印刷したステンレス板を基体として準備した。

【0095】基体に対する前処理として、アルカリ電解脱脂、および塩酸酸洗を行った後、剥離処理液（日本化学産業 製 ニッカノンタック）に1分間浸漬して易剥離化処理を行った。

【0096】次いで、スルファミン酸ニッケル300 g/L、臭化ニッケル5 g/L、ほう酸30 g/L、および応力減少剤としてのナフタリンジスルホン酸ナトリウム0.5 g/Lからなるスルファミン酸ニッケルメッキ浴に浸漬し、温度50℃、pH4.5、陰極電流密度0.5 A/dm<sup>2</sup> にて6分間メッキ処理を行ない、ニッケル膜を析出させた。

【0097】蛍光X線膜厚計によって、ニッケル膜の厚さを求めたところ、平均で0.5 μmであった。

【0098】前記のニッケル膜形成済みのステンレス板を陽極として、不揮発分濃度を3重量%、pHを7.0に調製したアクリル酸エステルエマルジョン（日本NSC製、ヨドゾール AD93、エマルジョン径=0.1 μm、ガラス転移点=-10℃、アニオンタイプ）中に浸漬し、10Vの電圧で60秒間の電着処理を行なってアクリル酸エステル樹脂からなる接着層を形成した。

【0099】接着層の外観は透明で、全面的に干渉色を呈しており、重量増加量からその厚さを求めたところ0.6 μmであった。

【0100】前記のニッケル膜および接着層の形成されたステンレス板をトルエンによって洗浄し、パターン化のためのメッキレジストを溶解除去した。この際、電着

された接着層は溶解せず、ニッケル膜上に残留していた。

【0101】こうして得られた、接着層を形成したパターン化されたニッケル膜上に、ポリエチレンテレフタレート製ベースフィルム上に形成したグリーンシートを重ね合わせた。グリーンシートは、チタン酸バリウムと、アクリル系有機結合剤および可塑剤などの添加剤とから構成した。重ね合わせたグリーンシートとステンレス板とを、25℃において5 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で加圧した後、直ちにステンレス板を取り除いた。

【0102】ニッケル膜は欠落なく転写しており、またグリーンシートの破壊も認められなかった。

【0103】比較例2

実施例2と同様にしてレジストを印刷し、前処理を行った基体を、スルファミン酸ニッケルメッキ浴に浸漬し、温度50℃、pH4.5、陰極電流密度0.5 A/dm<sup>2</sup> にて6分間メッキ処理を行ない、パターン化されたニッケル膜を析出させた。メッキレジストをトルエンにより洗浄して除去し、得られたパターン化したニッケル膜形成済みのステンレス板の全面に、不揮発分濃度を5重量%に調製したアクリル酸エステルエマルジョン（日本NSC 製、ヨドゾール AD93）をバーコーターによって塗布・乾燥し、接着層を形成した。

【0104】重量増加から計算された接着層の平均厚さは1 μmであった。

【0105】こうして得られた、全面に接着層が形成されたパターン化ニッケル膜形成済みステンレス板を、セラミックグリーンシートに重ね合わせ、温度25℃において5 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で加圧した後、ステンレス板を取り除いた。

【0106】ニッケル膜はセラミックグリーンシート側に転写されず、逆にセラミックグリーンシートが全面的にステンレス板側へ転写してしまい、グリーンシートの破損が生じた。

【0107】

【発明の効果】以上のように、本発明の金属膜転写用部材は、金属膜の表面上のみに熱可塑性有機高分子の接着層を、薄くかつ均一に形成してあるため、有機結合剤含有量が少ないセラミックグリーンシートなどの接着性の低い対象物に対しても、加熱することなく、また比較的低い圧力の印加のみで容易に転写することができる。

【0108】従って、転写を実現するために、加熱機構を持つ大型のプレス機を必要とせず、また、加熱/加圧に要する時間も短縮できるため、生産性も向上する。

【0109】また、転写の際に、パターン化された金属膜上以外の基体表面には接着層が存在しないことから、転写対象へのダメージも少ない。

【0110】本発明に係る金属膜転写用部材の製造方法では、このような金属膜転写用部材を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。



15

16

【0111】特に、導電性基体上に電解メッキ法によりパターン化された金属膜を形成し、その金属膜上のみに電着塗装法によって接着層を形成する方法においては、高価な真空設備や貴金属触媒を必要とせず、原料となる金属の使用量も最低限に抑制できるとともに、連続的な、いわゆるリール-to-リール処理ラインを構成することも容易である。

【0112】本発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法では、上述した構成の金属膜転写用部材を用いるので、厚みが薄く且つ均一で欠陥の少ない内部電極を持つ積層セラミック電子部品を、きわめて容易且つ低コストで製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断断面図である。

【図2】 図2は積層セラミックコンデンサの平面図である。

【図3】 図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるグリーンシートの斜視図である。

【図4】 図4は金属膜転写用部材の斜視図である。

【図5】 図5は図4に示すV-V線に沿う断面図である。

【図6】 図6は本発明の他の実施形態に係る金属膜転写用部材の斜視図である。

#### 【符号の説明】

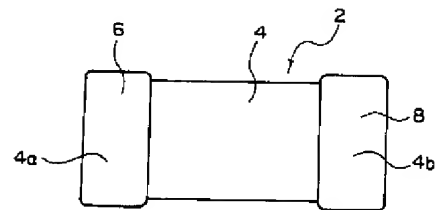
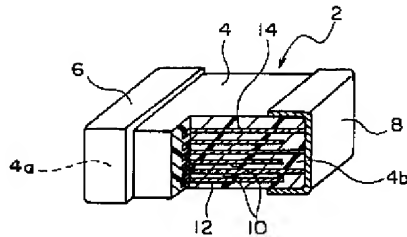
- 2… 積層セラミックコンデンサ
- 4… コンデンサ素体
- 6… 第1端子電極
- 8… 第2端子電極
- 10… 誘電体層
- 10a… グリーンシート
- 12… 第1内部電極層
- 12a… パターン
- 14… 第2内部電極層
- 14a… パターン
- 20, 20a… 基体
- 22, 22a… 金属膜
- 24… 接着層
- 26… パッド部
- 30, 30a… 金属膜転写用部材

【図1】

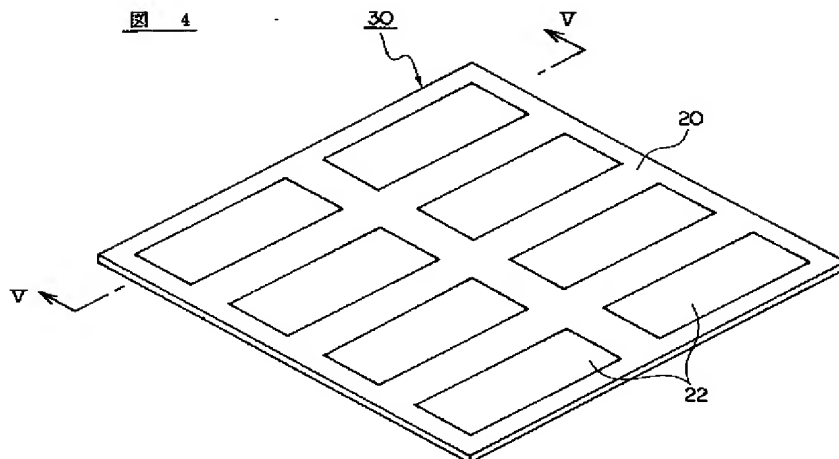
【図2】

図 1

図 2

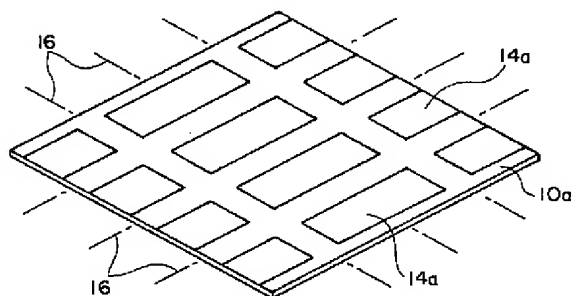
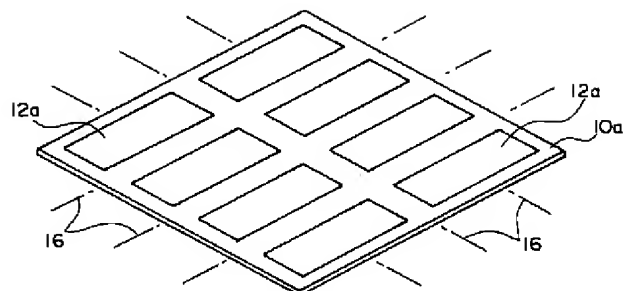


【図4】



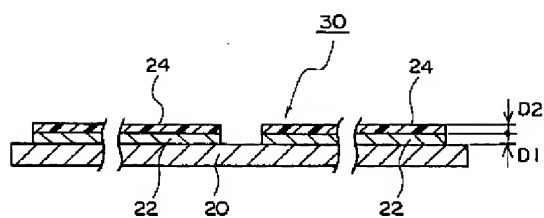
【図3】

図 3



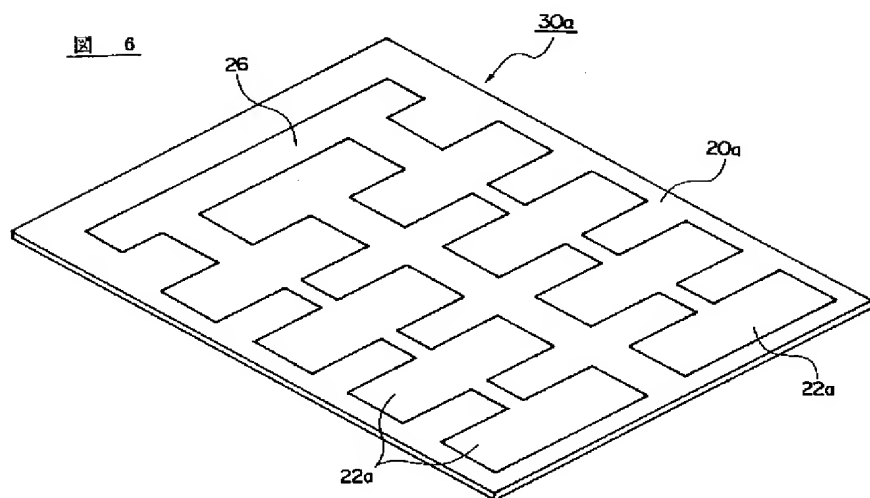
【図5】

図 5



【図6】

図 6



フロントページの続き

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AC10 AE00 AE01  
AE02 AE03 AF06 AH01 AH05  
AH08 AH09 AJ01  
5E082 AA01 AB03 BC40 EE02 EE03  
EE05 EE23 EE26 EE35 EE37  
EE39 FG06 FG26 FG27 FG54  
GG10 JJ03 LL01 LL02 LL35  
MM22 MM24 PP09  
5E343 AA23 DD43 DD56 GG11

**PAT-NO:** JP02000332385A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2000332385 A  
**TITLE:** MEMBER FOR TRANSFERRING  
METAL FILM, MANUFACTURE  
THEREOF AND LAMINATE CERAMIC  
ELECTRONIC COMPONENT  
**PUBN-DATE:** November 30, 2000

**INVENTOR-INFORMATION:**

| <b>NAME</b>         | <b>COUNTRY</b> |
|---------------------|----------------|
| MIYASHITA, MASATAKA | N/A            |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| <b>NAME</b> | <b>COUNTRY</b> |
|-------------|----------------|
| TDK CORP    | N/A            |

**APPL-NO:** JP11141434  
**APPL-DATE:** May 21, 1999

**INT-CL (IPC):** H05K003/20 , C25D013/12 ,  
H01G004/12 , H01G004/30

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a member for transferring a metal film and the manufacture thereof whereby a very thin and uniform metal film pattern can be easily and surely transferred on the surface of a fragile transferring member such as green sheets.

SOLUTION: A metal film transferring member has a base 20, a metal film 22 with a given pattern formed on the base 20 surface, and a thermoplastic organic macromolecule-containing adhesive layer 24 formed by electrodeposition coating on the metal film 22 surface. The base 20 is e.g. conductive and in this case the pattern of the metal film 22 formed on the base 20 is e.g. of aggregates of isolated patterns mutually separated on the base 20 surface wherein the metal film 22 is pref. one formed by electroplating. The base 20 may be insulative whereat the pattern of the metal film 22 formed on the base 20 is one connected to the base 20 surface.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO